Ueber die Einwirkung von Thiophosgen auf Benzidin und Aethylendiamin; nebst einem Beitrag zum Verhalten halogenirter aromatischer Senföle.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

Erlangung der Doctorwürde

EINER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT

VON

MAX JAFFÉ

aus Berlin.

BERLIN 1894.

BUCHDRUCKEREI C. BERG, S.W., ALTE JACOB-STRASSE 35.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0069

Seiner Schwester Regina

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Das Thiophosgen oder Thiocarbonylchlorid feiert in diesem Jahre das 50jährige Jubiläum seiner Entdeckung. Es wurde im Jahre 1843 von H. Kolbe[1]) zuerst dargestellt durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff resp. von Schwefelwasserstoff auf Tetrachlorkohlenstoffdampf. Die Ausbeute war eine sehr geringe.

Später stellte Rathke[2]) das Thiophosgen in besserer Ausbeute dar, durch Einwirkung von molecularem Silber auf Perchlormethylmercaptan nach der Gleichung:

$$C Cl_3 S Cl + Ag_2 = C S Cl_2 + 2 Ag Cl.$$

Einige Zeit später erhielt Gustavson[3]) das Thiophosgen bei der Einwirkung von Schwefel auf Tetrachlorkohlenstoff bei 130°.

Doch alle diese Methoden gewährten keine grosse Ausbeute; daher ist die Geschichte des Thiophosgens unbedeutender als die des Phosgens.

Erst seitdem es vor ca. 6 Jahren Peter Klason[4]) gelang, eine bequeme Darstellungsweise des Thiophosgens aufzufinden, begegnet man in der Litteratur zahlreichen Arbeiten über dessen Einwirkung auf die verschiedensten Substanzen.

Als Ausgangsmaterial nimmt P. Klason, ebenso wie Rathke, Perchlormethylmercaptan; er reducirt jedoch mit Zinnchlorür.

---

[1]) Kolbe, Annalen der Chemie u. Ph. Bd. 45 S. 43.

[2]) Rathke, Annalen der Chemie u. Ph. Bd. 167 S. 204.

[3]) Gustavson, Zeitschrift für Chemie Jahrg. 1871 S. 418.

[4]) Klason, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft Bd. 20 S. 2376.

Aus seinen Arbeiten geht hervor, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff zunächst das Perchlormethyldisulfid

$$C\,Cl_3\,S_2\,C\,Cl_3$$

sich bildet. Letzteres zerfällt bei der Destillation glatt in Thiophosgen und Perchlormethylmercaptan.

Thiophosgen ist nach Rathke und Klason eine bei 73,5° siedende, rothe Flüssigkeit. Es ist viel beständiger als Phosgen. Während Phosgen schon in der Kälte mit Wasser nach der Gleichung:

$$CO\,Cl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,H\,Cl$$

zerfällt, so kann Thiophosgen lange Zeit mit kaltem Wasser in Berührung bleiben, ohne angegriffen zu werden. Heisses Wasser bewirkt die Zersetzung nach mehrstündiger Einwirkung, nach der Gleichung:

$$C\,S\,Cl_2 + 2\,H_2O = CO_2 + H_2\,S + 2\,H\,Cl.$$

Hinsichtlich der Reactionsfähigkeit zeigt das Phosgen und Thiophosgen überhaupt ein in mancher Hinsicht verschiedenes Verhalten.

So entstehen z. B. bei Einwirkung von Natriumalkoholat auf Thiophosgen nicht neutrale Thiokohlensäureester, sondern die Reaction verläuft, wie Peter Klason zeigte, nach der Gleichung:

$$C\,S\,Cl_2 + 3\,Na\,O\,C_2\,H_5 = C\,S\begin{matrix}\diagup O\,Na \\ \diagdown O\,C_2\,H_5\end{matrix} + (C_2\,H_5)_2\,O + 2\,Na\,Cl.$$

Phosgen liefert bekanntlich sehr leicht neutrale Kohlensäureester.

Lässt man aber auf Thiophosgen Natriummercaptid einwirken, so resultirt ausschliesslich Trithiokohlensäureäthylester, nach der Gleichung:

$$C\,S\,Cl_2 + 2\,Na\,S\,C_2\,H_5 = C\,S\begin{matrix}\diagup S\,C_2\,H_5 \\ \diagdown S\,C_2\,H_5\end{matrix} + 2\,Na\,Cl.$$

Ein anderer bemerkenswerther Unterschied des Thiophosgens vom Phosgen zeigt sich bei Einwirkung von

Ammoniak und Salmiak. Während Phosgen mit Ammoniak sehr leicht Harnstoff bildet, nach der Gleichung:

$$CO\,Cl_2 + 2\,NH_3 = CO\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + 2\,H\,Cl,$$

giebt Thiophosgen mit Ammoniak ausschliesslich Rhodanwasserstoffsäure.

Auf Salmiak, welcher mit Phosgen in der Hitze das gewöhnliche Harnstoffchlorid bildet[1]), nach der Gleichung:

$$CO\,Cl_2 + NH_4\,Cl = CO\begin{cases} Cl \\ NH_2 \end{cases} + 2\,H\,Cl$$

scheint, wie Berggreen[2]) fand, Thiophosgen garnicht einzuwirken. Wenigstens konnte er das erwartete Thioharnstoffchlorid nicht erhalten. Es trat nur eine Zersetzung des Thiophosgens ein, nach der Gleichung:

$$2\,C\,S\,Cl_2 = C\,S_2 + C\,Cl_4.$$

Da das Thiophosgen diese Zersetzung auch ohne Salmiak erleidet, so scheint letzterer nur katalytisch zu wirken. — Eine gleiche Zersetzung erleidet das Thiophosgen beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid.

Berggreen untersuchte ferner das Verhalten von Thiophosgen gegen Benzol, gegen Zinkäthyl und gegen die Natriumverbindungen des Acetessigesters und Malonsäureesters.

Benzol reagirt mit Thiophosgen ganz im Sinne der Friedel-Crafts'schen Reaction:

$$C\,S\,Cl_2 + 2\,C_6\,H_6 = C\,S\,(C_6\,H_5)_2 + 2\,H\,Cl.$$

Es entsteht also ein Thioketon, aus welchem Berggreen in der That die entsprechenden Oxime und Hydrazone erhielt, welche unter Schwefelwasserstoffabspaltung entstanden und sich mit den aus Benzophenon erhaltenen als identisch erwiesen.

---

[1]) Gattermann, Berichte Bd. 20 S. 858.

[2]) Berggreen, Berichte Bd. 21 S. 337.

Berggreen erhielt auch ein Thioketon der Fettreihe durch Einwirkung von Thiophosgen auf Zinkäthyl, dessen Identität er ebenfalls nachwies.

Dinatriumacetessigester wirkt nach Berggreen auf Thiophosgen nach folgender Gleichung ein:

$$CH_3\,CO\,C\,Na_2\,COO\,C_2\,H_5 + C\,S\,Cl_2 =$$

$$CH_3\,CO\,C\begin{cases} \diagup\!\!\diagup C\,S \\ \diagdown COO\,C_2\,H_5 \end{cases} + 2\,Na\,Cl,$$

und in gleicher Weise entsteht aus Dinatriummalonsäureester ein Thiocarbonylmalonsäureester,

$$C\begin{cases} \diagup\!\!\diagup CS \\ \text{—}COO\,R \\ \diagdown COO\,R. \end{cases}$$

Letzterer Ester gab mit alkoholischem Kali verseift die freie Thiocarbonylsäure, deren Silbersalz stimmende Zahlen ergab.

Eine Eigenthümlichkeit des Thiophosgens, nämlich die sich zu polymerisiren, entdeckte Rathke[1]).

Durch eingehende Untersuchungen über die Grösse des Molecüls ermittelte er, dass dem Polymerisationsproduct die doppelte Formel des Thiophosgens zukomme, und zwar bezeichnete er dasselbe als einen Ameisensäuremethylester, in welchem aller Sauerstoff durch Schwefel und aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist als

$$Cl - C\begin{cases} \diagup\!\!\diagup S \\ \diagdown S - C\,Cl_3. \end{cases}$$

Rathke glaubte früher die Ursache dieser Polymerisation dem Sonnenlichte zuschreiben zu müssen. Neuerdings steht es nach Rathke's Untersuchungen jedoch fest, dass dazu die Anwesenheit geringer Spuren von Salzsäure nothwendig ist, wie sie sich bei der Aufbewahrung des Thiophosgens, selbst in verschlossenen Gefässen, durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit bilden. Ist es doch jetzt auch

[1]) Rathke, Berichte Bd. 21 S. 2539.

festgestellt, dass die Polymerisation des Bromcyans durch Spuren von Bromwasserstoff sehr begünstigt wird.

Am meisten studirt worden ist bis jetzt die Einwirkung des Thiophosgens auf primäre und secundäre Amine.

Primäre Amine setzen sich mit Thiophosgen, wie zuerst Rathke[1]) gefunden hat, zu Senfölen um; während bekanntlich Chlorkohlenoxyd die entsprechenden Isocyanate nur bei Einwirkung auf die salzsauren Salze primärer Amidobasen liefert.

Näher studirt wurde obige Reaction dann von A. Billeter[2]).

Secundäre Amine setzen sich mit Thiophosgen zu Thiocarbaminsäurechloriden um, nach der Gleichung:

$$CSCl_2 + 2\,NHR_2 = CS\begin{cases} Cl \\ NR_2 \end{cases} + NHR_2\,HCl.$$

Hierbei verhält sich also Thiophosgen ganz wie Phosgen.

Auch auf zweiwerthige Amine, Diamine dehnte Billeter seine Untersuchungen aus, und er war es, welcher in Gemeinschaft mit A. Steiner zuerst das m-Toluylendisenföl aus m-Toluylendiamin und Thiophosgen gewann.

Dieses Senföl war schon 10 Jahre vorher von Lussy[3]) durch Zersetzen des aus Phenylsenföl und m-Toluylendiamin nach der Gleichung:

$$C_6H_5NCS + C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ (NH_2)_2 \end{cases}$$

$$C_6H_3CH_3\begin{cases} NHCSNHC_6H_5 \\ NHCSNHC_6H_5 \end{cases}$$

erhaltenen Toluylendiphenyldisulfoharnstoffs dargestellt worden, indem er denselben mit conc. Salzsäure kochte.

---

[1]) Beilstein, I. Auflage S. 701.
[2]) Billeter, Berichte Bd. 28 S. 3292.
„ „ Bd. 20 S. 228 und S. 1629.
„ „ Bd. 21 S. 102.
[3]) Lussy, Berichte Bd. 8 S. 669.

Der betreffende Harnstoff ist, wie viele ihm ähnliche Derivate, ein fast unlöslicher Körper.

Billeter stellte fest, dass die Spaltung mittelst Salzsäure nach zwei Richtungen verläuft:

$$\text{I.}\quad C_6H_3CH_3\begin{matrix}NH\,CS\,NH\,C_6H_5\\NH\,CS\,NH\,C_6H_5\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad C_6H_3CH_3\begin{matrix}NH\,CSN\,H\,C_6H_5\\NH\,CSN\,H\,C_6H_5\end{matrix}$$

Es entsteht also gleichzeitig Phenylsenföl, welches zuerst, und m. Toluylendisenföl, welches später mit den Wasserdämpfen übergeht. Das erhaltene Disenföl war identisch mit dem aus m-Toluylendiamin und Thiophosgen erhaltenen.

Auch aus m-, p- und o- Phenylendiamin und aus o-Toluylendiamin stellte Billeter die entsprechenden Disenföle dar, von welchen er verschiedene Derivate, namentlich Ammoniakharnstoffe und Urethane untersuchte.

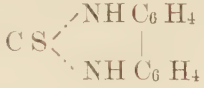
Die Ausbeute an Senfölen war meist eine geringe, am schlechtesten bei den o- Diaminen.

Beim Entschwefeln von m- Phenylensenföl mit Kupferpulver erhielt Billeter das erwartete Product, nämlich das Isophtalsäurenitril, nur in minimaler Menge. Auf gleiche Weise erhielt er aus m- Toluylensenföl einen schwefelfreien Körper, dessen Menge indess zur Analyse nicht ausreichte, wahrscheinlich das Nitril der β Xylidinsäure.

Es schien mir interessant, die Kenntniss der Einwirkung von Thiophosgen auf Diamine etwas zu erweitern. Ich untersuchte daher in der Fettreihe die Reaction von Thiophosgen auf Aethylendiamin (und im Anschluss daran auch auf Propylendiamin); in der aromatischen Reihe sein Verhalten gegen Benzidin.

Nachstehend will ich zuerst das Verhalten gegen Benzidin beschreiben und dann erst das Aethylendiamin abhandeln, da letzteres ganz abweichende, zum Theil sehr interessante Resultate ergeben hat.

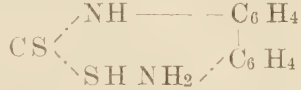
Zur Geschichte des Benzidinsenföls sei noch erwähnt, dass bereits Strakosch[1]) durch Einwirkung von Salzsäure, sowie von Phosphorpentoxyd auf den von ihm zuerst dargestellten Diphenylensulfoharnstoff



ein Senföl abzuspalten suchte, jedoch ohne Erfolg.

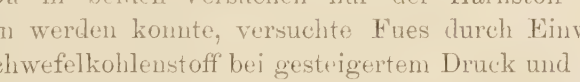
Ebenso hoffte Fues[2]) zu dem Benzidinsenföl zu gelangen, indem er bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Benzidin die Bedingungen auf das mannigfaltigste variirte.

Er bemühte sich zunächst, eine dem aethyldithiocarbaminsauren Aethylamin analoge Verbindung, also



in der Weise herzustellen, dass er den bei der Bildung des Diphenylensulfoharnstoffs entstehenden Schwefelwasserstoff am Entweichen verhinderte. Zu diesem Zweck schloss er das Benzidin bei 100° mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff im Rohr ein. Dessgleichen liess er, ebenfalls im Rohr und bei erhöhter Temperatur eine kaltgesättigte Lösung von Schwefelwasserstoff auf den bereits gebildeten Harnstoff einwirken.

Da in beiden Versuchen nur der Harnstoff zurückerhalten werden konnte, versuchte Fues durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff bei gesteigertem Druck und Temperatur das Benzidin direct in ein Senföl zu verwandeln:



indem er dasselbe mit einer zur Bindung des Schwefelwasserstoffs ausreichenden Menge Kali und mit einem

[1]) Strakosch, Berichte Bd. 5 S. 240.

[2]) Fues, Inaugural-Dissertation Berlin 1885.

Uberschuss von Schwefelkohlenstoff durch 5 Stunden bei 100° erhitzte. Das hinzugefügte Kali sollte bezwecken, eine Umkehr obiger Reaction im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NCS \\ | \\ C_6H_4NCS \end{array} + H_2S = CS_2 + \begin{array}{l} C_6H_4NH \diagdown \\ | \qquad\qquad > CS \\ C_6H_4NH \diagup \end{array}$$

zu verhindern.

Aber auch hierbei entstand ebensowenig ein Senföl, als bei dem weiteren Versuche, den bereits gebildeten Sulfoharnstoff nochmals der durch Druck und Temperatur verstärkten Einwirkung von Schwefelkohlenstoff preiszugeben, wobei sich folgender Vorgang abspielen sollte:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH \diagdown \\ | \qquad\qquad > CS \\ C_6H_4NH \diagup \end{array} + CS_2 = H_2S + \begin{array}{l} C_6H_4NCS \\ | \\ C_6H_4NCS. \end{array}$$

Bei der Einwirkung von Senfölen auf Benzidin erhielt Fues Gemenge von Harnstoffen, welche er durch Krystallisation nicht zu trennen vermochte. —

Experimenteller Theil.

Darstellung des Benzidinsenföls oder Benzidindithiocarbimids.

$$\begin{matrix} C_6H_4NCS \\ | \\ C_6H_4NCS. \end{matrix}$$

Da die Schwerlöslichkeit des Benzidins in allen Lösungsmitteln, namentlich in der Kälte, ein Arbeiten in Chloroform oder Benzollösung sehr umständlich erscheinen liess, wurden die nöthigen Mengen Benzidins[1]) ohne Verdünnungsmittel mit einem geringen Überschuss von Thiophosgen im Rohre bei 180° durch einige Stunden erhitzt.

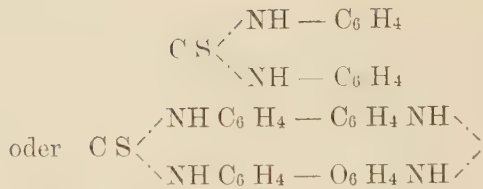
Durch Extrahiren des Röhreninhalts mit warmem Benzol gewinnt man im Durchschnitt die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Senföl, nämlich $^1/_6$ der angewandten Quantität Benzidin.

Ein weiterer Bruchtheil des Benzidin geht bei der Einwirkung von Thiophosgen in den bereits bekannten, von Strakosch[2]) durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzidin erhaltenen Harnstoff über, in den Körper:

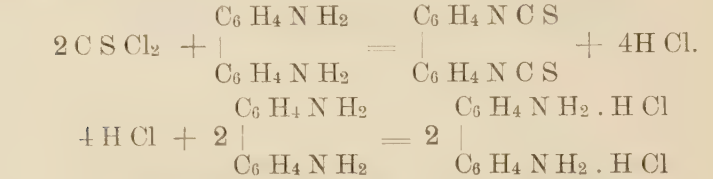
---

[1]) Das zur Darstellung des Senföls verwandte Benzidin wurde als „Rohbenzidin" von der „Actiengesellschaft für Anilinfabrikation" bezogen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

[2]) Strakosch, Berichte Bd. 5, S. 240.



Zwei Drittel des Benzidins werden in das salzsaure Salz übergeführt nach der Gleichung:



Von dem salzsauren Salz wird unter Druck im Rohr noch ein kleiner Theil durch Thiophosgen in Senföl übergeführt, so dass beim Öffnen des Rohrs gasförmige Salzsäure entweicht.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol, unter Anwendung von Thierkohle, wurde das Benzidinsenföl als weisser, stark lichtbrechender in Nädelchen krystallisirender Körper erhalten. Schmelzpunkt: 203°. —

C- und H-Bestimmung:

0,1713 gr. Substanz ergaben 0,0560 H_2O und 0,3976 Cl_2

Gefunden:	Berechnet:
C = 62,7%	C = 62,7%
H = 3,62%	H = 3,25%

N-Bestimmung:

0,124 gr. Substanz ergaben 11,25 ccm N. Bar. 753 mm Temp. 18,5°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 10,4%	N = 10,41%

S-Bestimmung:

0,2482 gr. Substanz lieferten 0,4314 gr. $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S 23,8%	S 23,9%.

Mit dem Benzidin theilt das aus ihm erhaltene Senföl die Eigenschaft, in der Hitze i. a. ungleich löslicher zu

sein, als in der Kälte. — In heissem Benzol ist es sehr leicht löslich, aus der kalt gesättigten Benzollösung durch Ligroin fällbar; in Aether ist es sehr schwer löslich: in Alkohol so gut wie unlöslich: letzterer Umstand ermöglicht eine fast quantitative Fällung des Senföls aus seiner Lösung durch Versetzen derselben mit Alkohol.

Einwirkung von Benzidinsenföl auf Ammoniak.

Schon beim Einleiten in der Kälte reagirt gasförmiges Ammoniak (aus alkoholischer Lösung entwickelt) mit Benzidinsenföl, letzteres in Benzol gelöst, unter Bildung eines pulverförmig sich ausscheidenden weissen Körpers, dessen Menge beim Erwärmen auf dem Wasserbade, unter wiederholtem Einleiten von Ammoniak, langsam zunimmt bis zur fast quantitativen Umsetzung.

Die Theorie lässt voraussehen, dass das Benzidindisenföl, da es die Senfölgruppe — N C S zweimal enthält, sowohl mit einem Molekül, als auch mit zwei Molekülen einer einsäurigen Base zu Harnstoffen zusammen treten kann.

In der That wurde auch gleich hier (und auch weiterhin bei Anwendung primärer Amine) beobachtet, dass bei Einwirkung des Benzidinsenföls auf Ammoniak keine einheitlichen Producte entstanden, sondern ein Gemenge von einfachen und doppelten Harnstoffen.

Letztere entstehen bei weitem in überwiegender Menge. Auf die Bildung des einen oder anderen Körpers sind die quantitativen Verhältnisse bei der Reaction von geringem Einfluss.

So entsteht, wenn man die gerade zur Bildung des einfachen Additionsproductes genügenden Mengen, d. h. 1 gr. Disenföl mit ein wenig über $^1/_2$ ccm. einer 10% alkoholischen Ammoniaklösung zusammen stehen lässt, auch in der Kälte, fast nur der doppelte Harnstoff.

Der bei der Reaction gewonnene Körper erwies sich ganz unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol,

etwas leichter in einer Mischung von Eisessig und Wasser zu gleichen Volumina.

Die Analyse der aus Eisessig umkrystallisirten pulverförmigen Substanz, die auch über 300° nicht schmolz, wies, wie bereits oben erwähnt, auf ein Gemenge hin.

C- und H-Bestimmung:

0,1063 gr. Substanz ergaben 0,2248 gr. CO_2 und 0,0459 gr H_2O.

Gefunden:

C = 57,6%

H = 4,8%

Berechnet für:

I.) C_6H_4NCS
|
C_6H_4NCS + NH_3

C 58.9%

H = 3,8%

II.) C_6H_4NCS
C_6H_4NCS + $2NH_3$

C = 55,6%

H = 4,6%

Obiges Gemenge war durch Umkrystallisiren nicht weiter trennbar, dagegen liess sich demselben durch Kochen mit sehr viel Benzol am Rückflusskühler in geringer Menge eine Substanz entziehen, welche beim Erkalten der Lösung sofort krystallinisch in glänzend weissen Schüppchen ausfiel. Der so erhaltene Körper erwies sich bei der Analyse als der einfache Harnstoff.

I.) N-Bestimmung.

0,1392 gr. Substanz ergaben 17 ccm. N. Bar. = 760 mm. Temp. 12.5°.

Gefunden:

N = 14,5%.

II.) N-Bestimmung.

0,0731 gr. Substanz ergaben 9,3 ccm. N. Bar. — 766 mm. Temp. — 16,5°.

Gefunden:

N = 14,98%.

		Berechnet für:
I.)	N 14,5 %	C_6H_4NCS
II.)	N 14,98 %	$\vert$ + NH_3
Mittel:	N 14,75 %.	C_6H_4NCS
		N = 14,7 %

Der Harnstoff ist in heissem Benzol schwer, in kaltem völlig unlöslich; er schmilzt noch nicht bei 300°. Die Ausbeute betrug nicht mehr als 8—10 % der theoretischen.

Ein Versuch, eine freie N C S-Gruppe, durch Einwirkung von (Anilin und) Phenylhydrazin nachzuweisen, ergab ein negatives Resultat.

Es ist hiernach und auch sonst nicht wahrscheinlich, dass der vorliegende, als Additionsproduct zu gleichen Molekülen zu bezeichnende Harnstoff die Zusammensetzung:

$$C_6H_4NH\,C\,S\,NH_2$$

$$C_6H_4N\,C\,S$$

besitzt. Man muss vielmehr annehmen, dass die NH_2-Gruppe sofort mit der N C S - Gruppe reagirt unter Bildung des Körpers:

$$C_6H_4NH\,C\,S\diagdown$$
$$\rangle NH$$
$$C_6H_4NH\,C\,S\diagup$$

Auch eine Verdoppelung dieser Formel wäre denkbar, nämlich:

$$C_6H_4NH\,C\,S - NH - C\,S\,NH\,C_6H_4$$

$$C_6H_4NH\,C\,S - NH - C\,S\,NH\,C_6H_4,$$

ein Polymeres der ersten Formel.

Der doppelte Harnstoff

$$C_6H_4NH\,C\,S\,NH_2$$

$$C_6H_4NH\,C\,S\,NH_2$$

konnte ebenfalls rein dargestellt werden und zwar durch Erhitzen des Senföls mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak im Rohr bei ca. 120°. Der ausgeschiedene pulverförmige Körper erwies sich unlöslich in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Nitrobenzol.

N-Bestimmung:

0,1465 gr. Substanz ergaben 22 ccm. N. Bar. 766 mm. Temp. 13°.

Gefunden:	Berechnet:
N 18.3%	N 18,5%.

Nach den Angaben Lellmanns[1]) bilden die Dirhodanate aromatischer Diamine, falls man Rhodanammon mit HCl-Diaminen erwärmt, also statu nascendi, in normaler Weise Thioharnstoffe. Ich erwähne dies, um zu bemerken, dass es mir nicht gelang, durch Erwärmen von Benzidinchlorhydrat mit Rhodanammonium in wässeriger Lösung den entsprechenden Thioharnstoff darzustellen, welcher mit dem soeben erwähnten identisch sein müsste. —

Einwirkung von Benzidinsenföl auf Isopropylamin.

Diphenylendiisopropylthioharnstoff.

$$C_6H_4NHCSNH(C_3H_7)$$
$$|$$
$$C_6H_4NHCSNH(C_3H_7)$$

3 gr Senföl wurden in Benzol gelöst und auf dem Wasserbade 1,3 gr Isopropylamin hinzugegeben. Es trat bald eine Ausscheidung eines pulverförmigen Körpers ein. Die Erwärmung wurde noch längere Zeit fortgesetzt und dann abfiltrirt. Das Reactionsproduct war in Alkohol, Aether, Benzol unlöslich, löste sich jedoch in Eisessig. Aus diesem kam es in Gestalt eines amorphen, auch nicht über 300° schmelzenden Pulvers heraus.

Die N-Bestimmung ergab, dass der doppelte Harnstoff vorlag.

N-Bestimmung:

0,1146 gr Substanz ergaben 14,5 ccm N. Bar. 745,5 mm. Temp. 21°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 14,25%.	N = 14,5%.

[1]) Lellmann, Annalen Bd. 221, S. 1—12.

Erwähnenswerth ist, dass aus der zur freiwilligen Verdunstung hingestellten benzolischen Mutterlauge sich in einem Falle wenige gut ausgebildete Krystallnadeln ausschieden, welche glatt bei 170° schmolzen. Ihre Analyse stimmte auf den eben erwähnten verdoppelten Isopropylharnstoff.

S-Bestimmung:

0,1120 gr Substanz ergaben 0,1395 gr $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S 17,14%.	S 17,4%.

Es existirt dieser Harnstoff also offenbar in verschiedenen physikalischen Modificationen. Wahrscheinlich stellt die amorphe, hochschmelzende Form (die in der Regel ausschliesslich entsteht), ein polymeres Molecül vor; wegen der Schwerlöslichkeit konnte ich diese Frage nach der Raoult'schen Methode leider nicht entscheiden.

Analoge Erscheinungen beobachtete ich wiederholt bei noch anderen Derivaten des Benzidinsenföls, welche ich weiter unten beschreiben werde.

Einwirkung von Benzidinsenföl auf Amylamin.

4 gr Senföl wurden mit 1,28 gr Amylamin, in Benzollösung, längere Zeit erwärmt. Das ausgeschiedene und abfiltrirte Reactionsproduct erwies sich wiederum unlöslich in Benzol, Alkohol, Aether, sowie als unschmelzbar. Es löste sich jedoch relativ leicht in Amylalkohol und fiel daraus undeutlich krystallinisch aus.

Die Schwefelbestimmung dieses ebenfalls bis 300° nicht geschmolzenen Körpers ergab stimmende Zahlen für den Harnstoff:

$$C_6H_4NHCSNH(C_5H_{11})$$
$$|$$
$$C_6H_4NHCSNH(C_5H_{11})$$

S-Bestimmung:

0,1692 gr Substanz ergaben 0,178 gr Ba SO_4.

Gefunden:	Berechnet:
S = 14,4%.	S = 14,5%.

Durch Eindampfen der Mutterlauge obigen Harnstoffs und wiederholtes Umkrystallisiren des Rückstands konnten geringe Mengen kleiner Krystalle isolirt werden, welche unscharf bei 148° schmolzen. Ihre Analyse ergab genau stimmende Zahlen für das einfache Additionsproduct.

S-Bestimmung des bei ca. 148° schmelzenden Körpers:

0,1534 gr Substanz ergaben 0,2039 gr Ba SO_4.

Gefunden:	Berechnet für:
S = 18%.	C_6H_4NHCS ⟩ N (C_5H_{11}) / C_6H_4NHCS (zweimal, verbunden)
	S = 18%.

Einwirkung aromatischer primärer Amine auf Benzidinsenföl.

Diphenylenditolylthioharnstoff.

$C_6 H_4 NH C S C_6 H_4 CH_3$

$C_6 H_4 NH C S C_6 H_4 CH_3$.

Ich erhitzte 3 gr Senföl mit der molecularen Menge d. h. mit 1,2 gr o-Toluidin in ca. 250 ccm Benzol am Rückflusskühler einige Zeit. Die Benzollösung blieb während des Erwärmens und merkwürdigerweise auch beim Erkalten ganz klar. Es wurde nun durch Zusatz von verdünntem Alkohol zunächst der grösste Theil des nicht umgesetzten Senföls gefällt und das Filtrat durch Eindampfen concentrirt. Hierbei fiel ein Theil des gebildeten Harnstoffs aus. Derselbe löste sich bei längerem Erwärmen in Benzol, fiel aber nicht wieder aus. Er wurde daher mit Ligroin gefällt.

S-Bestimmung:

0,1704 gr Substanz ergaben 0,166 gr $Ba SO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S 13,3%.	S 13,4%.

Auch dieser Harnstoff schmilzt nicht und kann auch nicht öfter umkrystallisirt werden, weil er sehr leicht ganz unlöslich wird. Er existirt also auch in mehreren physikalischen Modificationen.

Ganz analoge Resultate ergab die Darstellung des Anilinderivates, welches gleichfalls in einer ganz unlöslichen und in einer colloidalen in Benzol leicht löslichen, aber nicht krystallisationsfähigen Modification existirt. Dieser

Körper wurde bereits von Schiff[1]) auf anderem Wege, nämlich aus Benzidin und Phenylsenföl erhalten und als ein so gut wie unlöslicher Harnstoff beschrieben.

Man erhält ihn auch durch Erhitzen des Ammoniakharnstoffs mit Anilin, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4NHCSNH_2 \\ | \\ C_6H_4NHCSNH_2 \end{matrix} + 2\,C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} C_6H_4NHCSNHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_4NHCSNHC_6H_5 \end{matrix} + 2\,NH_3.$$

Schmilzt man Anilin und Benzidinsenföl im Schwefelsäurebade zusammen, so spaltet sich der zuerst gebildete Harnstoff, und unter den Spaltungsproducten konnte sicher Diphenylsulfoharnstoff isolirt und durch den Schmelzpunkt (154°) identificirt werden. Ob die Spaltung nach dem einfachen Schema

$$\begin{matrix} C_6H_4NHCS\cdot NHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_4NH\ CSNHC_6H_5 \end{matrix}$$

verläuft, konnte nicht entschieden werden. Wahrscheinlich ist ein derartiger Zerfall jedoch nicht. Es zersetzen sich nämlich nach Lellmann[2]) von denjenigen Dithioharnstoffen, welche sich durch Anlagerung zweier Molecüle eines einfachen Senföls an ein Molecül eines aromatischen Diamins bilden, nur die Orthoderivate in obigem Sinne. Die Paraderivate dagegen fallen einer complicirteren, nicht näher bestimmten Zersetzung anheim, so dass bei ihnen immer nur das eine oder andere Spaltungsproduct gefasst werden kann.

Es entsprechen aber diese von Lellmann untersuchten Dithioharnstoffe im Typus denjenigen, welche, wie obiger Anilinharnstoff, auch aus einem Molekül Disenföl und zwei Molekülen eines einfachen Amins entstehen.

[1]) Schiff, Berichte Bd. 11 S. 833.
[2]) Lellmann, Annalen Bd. 221 S. 19.
„ „ Bd. 228 S. 200—239, S. 248—250.

Einwirkung von Benzidinsenföl auf Phenylhydrazin.

Es wurden 3 gr. Senföl mit 1,5 gr. Phenylhydrazin in Benzollösung[1] zusammen auf dem Wasserbade erwärmt. Es fiel sofort ein weisser Körper zu Boden, welcher abfiltrirt wurde. Derselbe löste sich zum grössten Theil bei längerem Erwärmen sowohl in Alkohol, als in Benzol. Da jedoch Alkohol stark bräunend einwirkt, wurde aus Benzol umkrystallisirt. Hierbei fällt der Körper flockig aus und zieht sich dann beim Trocknen, analog dem Ammoniakderivat, zu schimmernden Häutchen zusammen, die indess an der Luft bald gelblich werden.

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung zwischen 220° und 230°. Auffallend ist, dass abweichend von den anderen Aminen, mit Phenylhydrazin in grösster Menge das einfache Additionsproduct, d. h. das Diphenylenthiophenylsemicarbazid erhalten wurde, wie folgende Analysen beweisen:

N-Bestimmung:

0,1556 gr Substanz ergaben 19,2 ccm Stickstoff. Bar. 761 mm. Temp. 5°.

Gefunden:	Berechnet für:
N 15 %	$C_6H_4NHCS\rangle N\ NHC_6H_5$
	$C_6H_4NHCS\rangle$
	N = 14,85 %

[1]) Man muss hierbei chemisch reines Benzol anwenden, da sich in Folge des Schwefelkohlenstoffgehaltes des käuflichen Benzols bei Anwendung des letzteren mit Phenylhydrazin in nicht zu vernachlässigenden Quantitäten der Körper

$$CS\begin{cases} NC_6H_5 - NH_2 \\ SH.NHC_6H_5 - NH_2 \end{cases}$$

bildet (Liebermann Berichte Bd. 24, S. 788) und bei der geringen Krystallisationsfähigkeit auch des vorliegenden Derivats dann schwer ganz zu entfernen ist.

S-Bestimmung:

0,1190 gr Substanz ergaben 0,1395 gr $BaSO_4$

Gefunden:	Berechnet:
S 16%	S 17%

Um das verdoppelte Derivat zu erhalten, wurde die Lösung des Senföls (3 gr. in Benzol unter Erwärmung zu der Lösung des Phenylhydrazins 3 gr. in Benzol gegeben. Das entstandene kreideartige Pulver wurde sofort abgesaugt und da es in Benzol, Alkohol, Aether, Amylalkohol u. s. w. fast unlöslich war, mit heissem Benzol und Aether längere Zeitauf dem Filter ausgewaschen. Der verbleibende Körper war schleimig und schwer zu trocknen.

S-Bestimmung:

0,2931 gr Substanz ergaben 0,2715 gr $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für:
S 12,7%	$C_6H_4NHCSNH-NHC_6H_5$
	$C_6H_4NHCSNH-NHC_6H_5$
	S 13,1%

N-Bestimmung:

0,1320 gr Substanz ergaben 18,4 ccm. N. Bar. 748 mm. Temp. 4°.

Gefunden:	Berechnet:
N 16,9%	N = 17,3%.

Beim Behandeln mit heissem Benzol war ein geringer Theil in Lösung gegangen und fiel dann beim Erkalten gallertig aus. Eine N-Bestimmung der getrockneten Gallerte ergab ihre Identität mit dem doppelten Semicarbazid:

0,1513 gr Substanz ergaben 21,65 ccm. N. Bar. 757,5 mm. Temp. 9°.

Gefunden:

N = 17,2%

Nach dem Austrocknen löste sich dieser mit Benzol extrahirte Körper nicht wieder in Benzol auf.

Einwirkung secundärer Amine auf Benzidinsenföl.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten, sind die folgenden, mit secundären Aminen erhaltenen Derivate alle gut krystallisirbar. Physikalische Modifikationen wurden auch an ihnen beobachtet.

Einwirkung von Benzidinsenföl auf Diisobutylamin.

Unsymm. Diphenylentetraisobutydithioharnstoff.

$C_6H_4NH\,C\,S\,N\,(C_4H_9)_2$

$C_6H_4NH\,C\,S\,N\,(C_4H_9)_2$.

5 gramm Senföl wurden mit 2,55 gramm Diisobutylamin in Benzollösung erwärmt. Beim Erkalten schied sich der gebildete Harnstoff aus. Derselbe ist in Benzol nur in der Hitze leicht löslich. Aus Alkohol, worin er leicht löslich ist, krystallisirt er in weissen Nädelchen. Schmelzpunkt 185°. Schon bei 180° sintert der Körper zusammen.

S-Bestimmung:

0,2207 gr. Substanz ergaben 0,1955 gr. $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S - 11,8%	S 12,1%

Einwirkung von Benzidinsenföl auf Diamylamin.

Diphenylentetraamyldithioharnstoff.

$$C_6H_4NH\,C\,S\,N\,(C_5H_{11})_2$$
$$|$$
$$C_6H_4NH\,C\,S\,N\,(C_5H_{11})_2$$

Erwärmt man die benzolischen Lösungen von 3 gr. Senföl und 3,5 gr. Diamylamin kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer gelatinösen Masse. Kocht man aber dann mehrere Stunden

am Rückflusskühler, so tritt bald wieder Lösung ein und beim Erkalten erhält man den gewünschten Harnstoff krystallinisch, in Nadeln. Derselbe löst sich leicht in heissem Benzol und in Alkohol. Schmelzpunkt 162°.

S-Bestimmung:

0.217 gr Substanz ergaben 0,1764 gr $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 11,1%	S = 11%

Beim Zusammenbringen äquimolecularer Mengen von Senföl und Diazylanin (2 gr. auf 1.2 gr.) in wenig Benzol, schied sich nach längerem Erwärmen beim Stehenlassen nichts aus. Beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein gummiartiger Rückstand. Derselbe wurde in Alkohol gelöst, wobei das nicht in Reaction getretene Benzidinsenföl ungelöst zurückblieb. Aus dem alkoholischen Filtrat fiel ein krystallinischer Körper aus, der dann noch wiederholt umkrystallisirt wurde. Derselbe schmolz bei 123°–124°.

Die Analyse ergab, dass in ihm gleichfalls ein doppeltes Additionsproduct vorlag, von derselben Zusammensetzung, wie der bei 162° schmelzende Harnstoff.

S-Bestimmung:

0.2102 gr Substanz ergaben 0,1717 gr $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 11%	S = 11%

(für das einfache Additionsproduct S = 15%)

Demnach verwandelt auch dieser Harnstoff, je nach den Bedingungen, seinen physikalischen Zustand, sowohl was Löslichkeit betrifft, als auch in Bezug auf den Schmelzpunkt.

Einwirkung von Benzidinsenföl auf Methylanilin.

Diphenylenmethyldiphenyldithioharnstoff.

$C_6H_4NHCSNCH_3C_6H_5$

$C_6H_4NHCSNCH_3C_6H_5$.

Es wurden 5 gr. Senföl mit 3.6 gr. Methylanilin in Benzollösung erwärmt. Die Umsetzung ging, entsprechend

der schwach basischen Natur des Methylanilins, langsam von Statten und war erst nach ca. fünfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet. Da die Lösung beim Erkalten klar blieb, wurde dieselbe mit Ligroin versetzt. Hierbei schied sich der gebildete Harnstoff als bläulich durchscheinende Gallerte ab. Dieselbe wurde in sehr viel Benzol gelöst und die Lösung mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen fiel nunmehr der Körper krystallinisch, in gelblichen Nadeln, langsam aus.

S-Bestimmung:

0,122 gr. Substanz ergaben 0.120 gr. $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 13,4%	S = 13,3%

An der Luft werden die ursprünglich glänzenden Krystalle dieses Harnstoffs sehr bald matt.

Einwirkung von Benzidinsenföl auf Piperidin.

Diphenylendipiperidyldithioharnstoff.

$C_6H_4NH\,C\,S\,N\,(C_5H_{10})$

$C_6H_4NH\,C\,S\,N\,(C_5H_{10})$

Vermischt man eine benzolische Lösung von 3 gr. Senföl mit einer solchen von 0,96 gr. Piperidin, so gesteht die Flüssigkeit fast augenblicklich zu einer gallertartigen Masse. Zur Vollendung der Umsetzung wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und abfiltrirt. Der erhaltene Körper ist nur in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 214—215°. In Benzol löst er sich sehr schwer auf und man kann ihn daraus in glänzenden Schüppchen erhalten.

N-Bestimmung (des aus Alkohol umkryst. Harnstoffes).

0,1114 gr Substanz ergaben 11,9 ccm N. Bar. 758 mm. Temp. 10°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 12,79%	N = 12,78%

Auch bei diesem Harnstoff wurde ein Übergang vom krystalloiden in den colloidalen Zustand beobachtet. Auch wird derselbe beim Ueberhitzen leicht unlöslich und dann unschmelzbar.

Einwirkung von Benzidinsenföl auf o- m- und p - Amidobenzoesäure.

o- m- und p - Amidobenzoesäure reagiren mit Benzidinsenföl in Benzollösung selbst bei längerem Kochen nicht; beim Erhitzen im Einschlussrohr auf 100° tritt unvollkommene Reaction ein und bei höherer Temperatur entstehen Zersetzungsproducte unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff.

Ich arbeitete daher in Cumollösung.

Gleiche Gewichtsmengen (je 3 gr.) Senföl und m-Amidobenzoesäure wurden in Cumol gelöst und auf einer Asbestpappe unter Rückfluss-Kühlung erwärmt. Es schied sich hierbei ein weisser, ganz unlöslicher Körper aus, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Salzsäure behandelt wurde, um überschüssige m-Amidobenzoesäure zu entfernen. Darauf wurde der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge erwärmt. Aber auch bei sehr langem Kochen ging nichts in Lösung. Es war also kein Derivat der Thiouramidobenzoesäure entstanden, da ein solches sich hätte in Kalilauge lösen und dann durch Salzsäure fällen lassen müssen.

Ebenso verhielt sich o- und p - Amidobenzoesäure.

Da zu vermuthen war, dass die Amidobenzoesäure beim Erhitzen Kohlensäure abgespalten hatte, so wurde in einem zweiten Versuch das aus m-Nitrobenzoesäureäthylester durch Reduction mit Schwefelammonium dargestellte m-Amidobenzoesäureäthylesterderivat — ein schönes rothes Oel — mit dem Senföl im Rohr in Benzollösung bei 120° erhitzt. Indess war der entstandene Körper wiederum völlig unlöslich, selbst in Nitrobenzol. Eine nach längerem

Auswaschen mit Benzol, Alkohol und Aether ausgeführte Schwefelbestimmung ergab Zahlen, die offenbar einem Gemenge entsprechen.

S-Bestimmung:

0,203 gr. Substanz ergaben 0,1946 gr. $BaSO_4$

Gefunden: S = 13,38 %

Berechnet für:

I.) $C_6H_4NHCSNH-C_6H_4-COOC_2H_5$

$C_6H_4NHCSNH-C_6H_4-COOC_2H_5$

S 11 %

II.) $C_6H_4NCS + NH_2C_6H_4COOC_2H_5$

C_6H_4NCS

S = 14,7 %

Da ein Reinigen durch Krystallisation nicht anging, so gab ich weitere Versuche in dieser Richtung auf. —

Ein negatives Resultat ergaben die Versuche Jodmethyl auf einige der dargestellten Thioharnstoffe, und zwar auf den Piperidin- Diisobutyl- und Diamyl-Harnstoff einwirken zu lassen, in der Hoffnung, Derivate der Imidocarbaminthiosäure zu erhalten. Die Harnstoffe blieben unverändert, selbst bei zehnstündigem Erwärmen im Einschlussrohr bei 120°, mit einem Überschuss von Jodmethyl, in methylalkoholischer Lösung.

Bei der Einwirkung von Alkohol auf Benzidinsenföl entstanden ebenfalls völlig unlösliche Producte, aus denen ich die erwarteten Urethane nicht zu isoliren vermochte.

Dasselbe gilt für die wiederholt mittelst Erhitzen mit metallischem Kupfer versuchte Entschwefelung, durch welche man bei glattem Verlauf der Reaction zu dem Körper

C_6H_4NC

C_6H_4NC

hätte gelangen müssen.

Wenn man nämlich 5 gr. Senföl mit 3 gr. präcipitirtem Cu-Pulver im Ölbade erhitzt, so beginnt bei 220° eine Reaction, welche an der Bildung von schwarzem Schwefelkupfer erkannt wird. Wird die Temperatur eine Stunde auf 210° erhalten, so entsteht eine schwarze feste Masse, der man durch langes Digeriren mit Salpetersäure alles Kupfer entziehen kann. Der Rückstand war in allen Lösungsmitteln völlig unlöslich, auch in Nitrobenzol, und es gelang mir nicht, das gesuchte Nitril daraus zu isoliren.

Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin.

In der Literatur finden sich keine Angaben über Versuche, das Aethylensenföl darzustellen.

Dagegen sind verschiedene Aethylenharnstoffe namentlich von Lellmann[1]) auf die Art des Zerfalls in der Hitze geprüft worden. Es ergab sich, dass sich dieselben dabei ganz analog den Orthoderivaten der aromatischen Reihe verhalten. Z. B. der Harnstoff

$$CH_2\,NH\,C\,S\,NH\,C_3\,H_5$$

$$CH_2\,NH\,C\,S\,NH\,C_3\,H_5$$

spaltete sich in

$$CH_2\,NH\diagdown \qquad\qquad \diagup NH\,C_3\,H_5$$
$$\qquad CS \quad \text{und} \quad CS$$
$$CH_2\,NH\diagup \qquad\qquad \diagdown NH\,C_3\,H_5.$$

Ganz analog verhielten sich die anderen, z. B. das Phenylderivat. —

Das zu meinen Versuchen nothwendige Aethylendiamin lieferte mir die chemische Fabrik von C. A. F. Kahlbaum zu Berlin in vorzüglicher Reinheit. Es ist die bei ca. 100° siedende Base mit noch einem Molecül Wasser

$$C_2\,H_4\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_2\,O.$$

Mit Thiophosgen reagirt dieselbe unter grosser Wärmeentwickelung mit ungemeiner Heftigkeit. Ich suchte daher nach passenden Verdünnungsmitteln.

Da nun das wasserhaltige Aethylendiamin ausser von Wasser von keinem anderen Lösungsmittel aufgenommen wird, so verfuhr ich folgendermaassen:

10 gr Aethylendiamin wurden in einem kleineren Kolben auf 200 gr Chloroform geschichtet und unter guter Kühlung tropfenweise eine Lösung von 16 gr Thiophosgen

[1]) Lellmann, Annalen der Chemie Bd. 228 S. 200 flg.

in wenig Chloroform hinzugefügt. Jeder Tropfen des Thiophosgens ruft starkes Zischen hervor. Der Kolbeninhalt wurde fortwährend tüchtig durcheinandergeschüttelt, bis alles zugegeben war.

Beim Zugeben des Thiophosgens bemerkt man zunächst eine allmälig wachsende Abscheidung einer gelblichen, öligschmierigen Masse; dieselbe wird gegen das Ende der Reaction deutlich gekörnt und fest. Man erhält schliesslich ein Gemenge einer festen weissen Substanz mit einem gelben Gummi. Die Chloroformlösung ist roth gefärbt.

Es wurde abfiltrirt, zunächst mit Chloroform nachgewaschen und dann mit sehr vielem kalten Alkohol behandelt[1]).

Hierbei geht die ganze Menge der gelben gummiartigen Substanz in Lösung, während der feste weisse Körper zurückbleibt.

Die alkoholische Lösung färbt sich tief gelb und scheidet bei längerem Stehen grosse Nadeln von krystallinischem Schwefel ab. Auch lässt sich in derselben in reichlicher Menge Schwefelwasserstoff nachweisen. Ich werde auf diesen wichtigen Umstand weiter unten noch zurückkommen.

Der nach dem Waschen mit Alkohol verbliebene feste und rein weisse Rückstand löste sich in kaltem Wasser nur schwer auf. Schon daraus geht hervor, dass es kein salzsaures Aethylendiamin sein konnte, da sich dieses Salz mit der grössten Leichtigkeit in kaltem Wasser auflöst.

Es wurde bei Wasserbadwärme aufgelöst, wobei sich eine geringe Schwefelwasserstoffentwickelung bemerkbar

[1]) Ich bemerke, dass das wasserfreie Aethylendiamin genau so reagirt, wie das wasserhaltige. Ersteres stellte ich mir selbst aus der käuflichen Base dar, durch Destillation über metallischem Kalium; das so von Wasser befreite Aethylendiamin entwickelte nunmehr mit met. Kalium nur ganz spärliche Blasen von Wasserstoff, wobei die Schnittfläche des Kaliums schön blau schimmernd wurde. Das wasserfreie Aethylendiamin löst sich in Chloroform ganz klar auf. Das Reactionsproduct ist daher im Chloroform gleichmässig suspendirt und nicht zusammengeballt, wie bei Anwendung der wasserhaltigen Base.

machte und minimale Mengen einer röthlichen Substanz ungelöst zurückblieben.

Das klare wässerige Filtrat trübte sich sofort und beim Erkalten schieden sich weisse glänzende Nadeln in Menge aus. Dieselben wurden abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Eine Prüfung mit Nitroprussidnatrium ergab, dass die so erhaltenen Krystalle stark schwefelhaltig waren; gleichzeitig deutete die ganze Beschaffenheit der Verbindung und ihr Verhalten gegen Silbernitrat, wobei Chlorsilber niederfiel, auf das salzsaure Salz einer schwefelhaltigen Base hin.

Eine vorläufige Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

Cl-Bestimmung:

0,2347 gr Substanz ergaben 0,163 gr Ag Cl.

Gefunden:

Cl 17,2%.

Um weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde versucht, die Base aus ihrem salzsauren Salz rein darzustellen. Die Isolirung der Base gelingt sehr leicht durch Zugabe von Ammoniak; wendet man Natronlauge an, so fällt sie bisweilen nur schwer und manchmal gar nicht aus, was vielleicht auf Bildung von Doppelverbindungen zurückzuführen ist.

Auch bei Zusatz von Ammoniak zu der kalten wässerigen Lösung des Körpers scheidet sich spontan nichts aus. Sobald man jedoch die Glaswände reibt, sinkt fast augenblicklich die Gesammtmenge der Base als schwerer, ausgezeichnet krystallinischer Niederschlag zu Boden.

Die durch Auswaschen mit kaltem Wasser chlorfrei gemachte Base wurde zunächst aus Wasser umkrystallisirt, worin sie indess nur bei längerem Kochen löslich ist. Fast ebenso schwer löst sie sich in Alkohol. Wie der spätere Vergleich der Analysen ergab, unterlässt man am besten ein Umkrystalliren des Körpers, da derselbe in der Hitze eine, wenn auch oberflächliche Zersetzung erleidet.

Es wurde daher weiterhin nur in der Kälte operirt

und der Körper durch wiederholtes Lösen in wenig Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak gereinigt.

Als Belege für das eben erwähnte Verhalten folgen zunächst zwei Analysen des aus Wasser umkrystallisirten Körpers.

I. N-Bestimmung.

0.1125 gr Substanz ergaben 31,9 ccm Stickstoff. Bar. 760 mm. Temp. 19°.

Gefunden:

N = 32,5%.

II. N-Bestimmung:

0,1160 gr Substanz ergaben 32,2 ccm N. Bar. 756 mm. Temp. 15°.

Gefunden:

N = 32,47%.

Der durch Fällung, also unter Ausschluss von Wärme, gereinigte Körper ergab eine höhere Procentzahl, wie folgende Analyse zeigt:

III. N-Bestimmung:

0,1325 gr Substanz ergaben 37,85 ccm N. Bar. 761 mm. Temp. 19,5°.

Gefunden:

N = 32,94%.

Bei der Kohlen- und Wasserstoff-Bestimmung des Körpers muss man speciell darauf achten, eine grössere Strecke des Bleichromates im vorderen Theil der Verbrennungsröhre kalt zu lassen, da bei der Leichtigkeit, mit welcher die Substanz ihren Schwefel abgiebt, andernfalls leicht bis um 2% zu hohe Zahlen gefunden werden. Im Folgenden sind nur die unter Beobachtung obiger Vorsichtsmaassregel ausgeführten Analysen angeführt.

I. C- und H-Bestimmung:

0,2022 gr Substanz ergaben 0,3171 gr CO_2 und 0,1122 gr H_2O.

Gefunden:

C = 42,7%, H = 6,1%.

II. C- und H-Bestimmung:

1.728 gr Substanz ergaben 0,2693 gr CO_2 und 0,0981 gr H_2O.

Gefunden:

C = 42,4%, H = 6%.

III. C- und H-Bestimmung:

0,2710 gr Substanz ergaben 0,4184 gr CO_2 und 0,1494 gr H_2O.

Gefunden:

C 42,1%, H 6,1%.

IV. C- und H-Bestimmung:

0,3258 gr Substanz ergaben 0,5059 gr CO_2 und 0,1787 gr H_2O.

Gefunden:

C = 42,07%, H = 6,05%.

Die beiden zuletzt angeführten Analysen wurden von derselben Substanzmenge hintereinander ausgeführt.

S-Bestimmung der Base:

0,1675 gr Substanz ergaben 0,2284 $BaSO_4$.

Gefunden:

S = 18,8%.

Stellt man die Durchschnittszahlen sämmtlicher Analysen zusammen, so ergiebt sich folgendes:

C = 42,3%, H = 6,1%, S = 18,8%, N = 32,94%.

Durch Berechnung ergiebt sich aus diesen Daten als einfachste Formel der Base:

$C_6H_{10}N_4S$.

Dieselbe hat folgende Procentzahlen:

Berechnet für: $C_6H_{10}N_4S$	Gefunden:
C = 42,35%	C = 42,3%
H = 5,88%	H = 6,1%
S = 18,82%	S = 18,8%
N = 32,95%	N = 32,94%
100,00%	100,14%

Dass obige Formel in der That die richtige ist, ergaben die nach der Raoult'schen Methode ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen:

Es wurden 0,0920 gr Substanz gelöst in 14,446 gr Eisessig. Dies entspricht auf

100 Theile Eisessig — 0,637 gr.

Beobachtete Depressionen:

I. 0,15 II. 0,13 Mittel 0,14.

Moleculargewicht gefunden	Theorie
170.	170.

Bevor ich die Derivate der Base beschreibe, sei noch erwähnt, dass dieser Körper im Verlauf der verschiedenen Darstellungen in mehreren krystallinischen Modifikationen erhalten wurde. Bei langsamen Auskrystallisiren erhielt ich ihn in grossen, wasserhellen, abgestumpften rhomboedrischen Prismen, sonst häufig in Nadeln, bisweilen in Blättchen mit glänzender Oberfläche.

Diese einzelnen Krystallformen differiren auch im Schmelzpunkt um wenige Grade. Der prismatische Körper fängt bei 218° an zu verkohlen und schmilzt dann innerhalb 1—2 Graden. Die nadelförmigen Krystalle schmolzen am höchsten, erst bei 227°, ebenfalls unter Verkohlung.

Indessen sind die analogen Derivate dieser Modifikationen völlig identisch.

Salze der Base:

Salzsaures Salz.

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt in weissen Blättchen und schmilzt bei 270° unter Aufschäumen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech hinterbleibt eine sehr schwer verbrennliche Kohle. Es fällt sofort aus, wenn man eine alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure versetzt. Es löst sich sehr schwer in Alkohol, leichter in Wasser. Schon früher[1]) wurde eine Chlorbestimmung dieses Salzes angeführt, welches man auch durch Umkrystallisiren des ursprünglichen Reactionsproductes erhält.

Zur Ergänzung der Analyse folgen hier die weiteren Belege:

I. C- und H-Bestsimmung:

0,2286 gr Substanz ergaben 0,2942 gr CO_2 und 0,1137 gr H_2O.

Gefunden:

C 35% H = 5,5%

[1]) Seite 33.

II. C- und H-Bestimmung:

0,1998 gr Substanz ergaben 0,2580 gr CO_2 und 0,1011 gr H_2O.

Gefunden:

C = 35,2% H = 5,6%

N-Bestimmung:

0,0782 gr Substanz ergaben 18,5 ccm N. Bar. 753,4 mm. Temp. 16°.

Gefunden:

N = 27,3%.

S-Bestimmung:

0,2575 gr Substanz ergaben 0,283 gr $BaSO_4$.

Gefunden:

S = 15,2%.

Vollständige Analyse des HCl-Salzes.

Gefunden:	Theorie für: $C_6H_{10}N_4S.HCl$.
C - 35%	C = 34,86%
H - 5,5%	H 5,35%
N 27.3%	N 27,12%
Cl = 17,2%	Cl = 17,18%
S 15.2%	S 15,49%
100,2%	100,00%.

Pikrat.

Während Oxalsäure kein fassbares Salz liefert, fällt die Doppelverbindung mit Pikrinsäure in schönen gelben Nadeln allmählig aus, wenn man zu einer alkoholischen Lösung der Base eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure hinzufügt.

Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Pikrats liegt bei 227—230°. Dasselbe ist in kaltem Alkohol ungleich schwerer löslich, als in heissem.

S-Bestimmung:

0,2978 gr Substanz ergaben 0,1735 gr $BaSO_4$.

Gefunden;	Berechnet für: $C_6H_{10}N_4S + C_6H_2(NO_2)_3OH$
S = 7,98%.	S - 8%.

N-Bestimmung:

0,1073 gr Substanz ergaben 22,5 ccm N. Bar. 756 mm. Temp. = 17°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 24,3%	N = 24,5%

Nitrat.

Das salpetersaure Salz der Base krystallisirt in sehr feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 246—257°. Schon bei 241° bräunt es sich. Es schmilzt unter Zersetzung. Lässt man die nadelförmigen Krystalle unter Alkohol stehen, so werden sie bald derb krystallinisch und prismatisch.

Das Salz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Da die Salpetersäure schon bei gelinder Wärme auf die schwefelhaltige Base oxydirend einwirkt, so erhält man bei der Stickstoffbestimmung leicht etwas zu niedrige Zahlen. Ich fand bei 2 Analysen anstatt der theoretisch verlangten 30% Stickstoff 28,8% und 28,9%. Eine dritte Analyse eines unter Ausschluss von Wärme mit nur wenig überschüssiger Salpetersäure dargestellten und sofort abfiltrirten Präparates ergab stimmende Zahlen für das Salz:

$C_6 H_{10} N_4 S . HN O_3$.

N-Bestimmung:

0,1222 gr Substanz ergaben 32,5 ccm N. Bar. 750 mm. Temp. 20°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 30%	N = 30%

Sulfat.

Das bei Anwendung überschüssiger Schwefelsäure erhaltene Sulfat krystallisirt in feinen, weissen Nädelchen und schmilzt unter Aufschäumen bei 230—231°. Es ist ebenfalls in Alkohol etwas leichter löslich als das Chlorid. Die Analysen ergaben übereinstimmend die Formel

$C_6 H_{10} N_4 S . H_2 S O_4$.

Bestimmung der Schwefelsäure:

0,2213 gr Substanz ergaben 0,186 gr $Ba SO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
$H_2 SO_4$ = 35,3%	$H_2 SO_4$ = 36,5%

N-Bestimmung des Sulfats:

0,1361 gr Substanz ergaben 25,5 cm N. Bar. = 738 mm. Temp. = 21°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 20,7%	N = 20,8%.

Es ist immerhin bemerkenswerth, dass die Base mit der zweiwerthigen Schwefelsäure zu gleichen Molekülen zusammentritt.

Doppelverbindung

$C_6 H_{10} N_4 S + Hg Cl_2$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base mit in Alkohol gelöstem Sublimat, so fällt sofort ein weisser pulveriger Niederschlag zu Boden. Derselbe wurde sorgfältig mit heissem Alkohol ausgewaschen, da ein Umkrystallisiren nicht anging, und dann davon eine Quecksilberbestimmung durch Glühen mit Aetzkalk ausgeführt.

Hg-Bestimmung:

0,3192 gr Substanz ergaben 0,1480 gr Hg.

Gefunden:	Berechnet:
Hg = 46,3%	Hg = 45,4%.

Das salzsaure Salz der Base verbindet sich mit $Hg Cl_2$ ebenfalls zu einem schlecht krystallisirenden Körper, dessen Analysen für die Zusammensetzung

$C_6 H_{10} N_4 S . H Cl + 2 Hg Cl_2$

sprechen.

C- und H-Bestimmung:

0,2264 gr Substanz ergaben 0,0832 gr CO_2 und 0,0341 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 10%	9,65%.
H = 1,6%	1,30%.

N-Bestimmung:

0,1738 gr Substanz ergaben 11,7 ccm N. Bar. 738 mm. Temp. 22°.

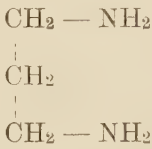
Gefunden:	Berechnet:
N 7.4°/₀.	N 7.48°/₀.

Die Berechnung ist für eine Substanz $C_6 H_{10} N_4 S . H Cl + 2 Hg Cl_2$ ausgeführt.

Nicht zur Analyse geeignet erschien das Platinsalz, welches röthlich, amorph und in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, sowie das gleichfalls amorphe Goldsalz der Base.

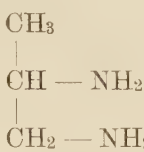
Um diese interessante Reaction zu erweitern, unterwarf ich noch Trimethylendiamin und Propylendiamin der Einwirkung von Thiophosgen.

Trimethylendiamin.



stellte ich mir selbst nach der Vorschrift von E. Fischer[1]) in genügender Menge dar; es reagirt ebenfalls sehr heftig mit Thiophosgen. Es entsteht jedoch hierbei keine krystallinische schwefelhaltige Base, sondern neben schmierigen nicht weiter untersuchten Producten nur das reine salzsaure Trimethylendiamin.

Dagegen giebt das wahre Homologe des Aethylendiamins, das Propylendiamin



welches ich nach der Vorschrift von Hofmann[2]) darstellte, ein entsprechendes, in Wasser lösliches schwefelhaltiges Salz. Dasselbe wurde jedoch in zu geringer Menge erhalten, um daraus die Base zu gewinnen. Ausserdem ist die Darstellung grösserer Mengen von Propylendiamin wegen der schlechten Ausbeute recht unliebsam und kostspielig.

Lässt man die bei der Reaction von Thiophosgen auf Aethylendiamin nach dem Abfiltriren des entstandenen Niederschlags (siehe Seite 32) zurückbleibende Chloroformlösung freiwillig verdunsten, so hinterbleibt ein röthlicher,

[1]) E. Fischer, Berichte Bd. 17 S. 1796.

[2]) Hofmann, Berichte Bd. 6 S. 308.

zäher, fadenziehender Rückstand, aus welchem mittelst Destillation mit Wasserdampf ein öliger Bestandtheil abgeschieden werden konnte, dessen weitere Behandlung indess trotz mannigfacher Versuche nicht zur Isolirung des in ihm vermutheten Senföls führte.

Zur Constitution der Base $C_6H_{10}N_4S$.

Da die Formel $C_6H_{10}N_4S$ durch die Moleculargewichtsbestimmung sowie durch die Elementaranalyse der Base und sämmtlicher Derivate ausser jedem Zweifel steht, so ist die Reaction bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{matrix} 2\,CSCl_2 + 2\,CH_2NH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2NH_2 \end{matrix} = C_6H_{10}N_4S + H_2S + 4\,HCl.$$

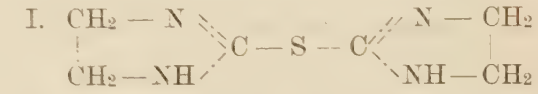
Die in dieser Gleichung vorausgesetzte Schwefelwasserstoffabspaltung steht mit den bereits früher erwähnten Beobachtungen bei der Reaction im besten Einklang. Schon auf Seite 32 wurde erwähnt, dass die gummiartige, gelbe Masse, die neben der Base in grösserer Menge entsteht, Schwefelwasserstoff abspaltete und zwar unter Selbstzersetzung, so dass z. B. in einer alkoholischen Lösung des Gummis Schwefelkrystalle sich absetzten.

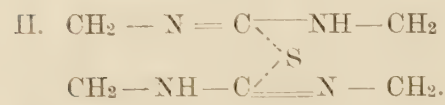
Es konnte nun sehr wahrscheinlich gemacht werden, dass obiger gummiartiger, sehr labiler Körper nichts anderes ist als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Aethylendiamin. Eine solche kann man nämlich, wie ich konstatirte, sehr leicht erhalten, wenn man trockenen Schwefelwasserstoff[1]) über in Chloroform gelöstes Aethylendiamin leitet. Es scheidet sich ein Oel ab, welches sehr bald zu einer bernsteingelben, gummiartigen Masse erstarrt. — Das Aussehen und die Eigenschaften der so erhaltenen Verbindung von Aethylendiamin mit Schwefelwasserstoff gleichen vollkommen denjenigen des bei der Reaction zwischen Thiophosgen und Aethylendiamin erhaltenen Gummis. So ist

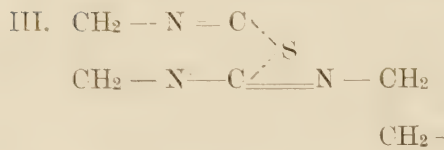
[1]) Derselbe wurde durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Paraffin entwickelt.

z. B. die ungemeine Zerfliesslichkeit unter Schwefelwasserstoff-Abspaltung bei beiden Körpern die gleiche, so dass an ihrer Identität wohl kaum gezweifelt werden kann.

Für die vorliegende Verbindung $C_6H_{10}N_4S$ lassen sich folgende drei Constitutionsformeln aufstellen.





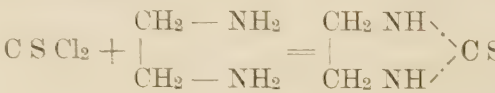


Formel I hat den Typus einer Sulfidverbindung, in derem Molecül die beiden Affinitäten von Schwefel durch zwei partiell hydrirte „Glyoxalin-Reste abgesättigt sind. Man könnte den Körper

„Dihydroglyoxalinsulfid"

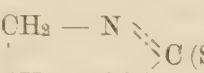
nennen.

Die Entstehung eines derartigen Körpers erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass, nach einer ganz allgemeinen Reaction, bei Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin zunächst der Aethylenthioharnstoff sich gebildet habe, nach der Gleichung:

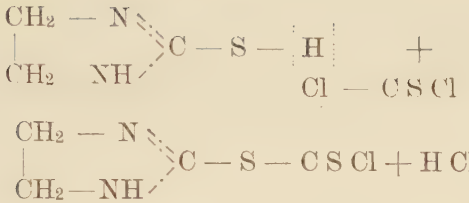


Aethylenthioharnstoff

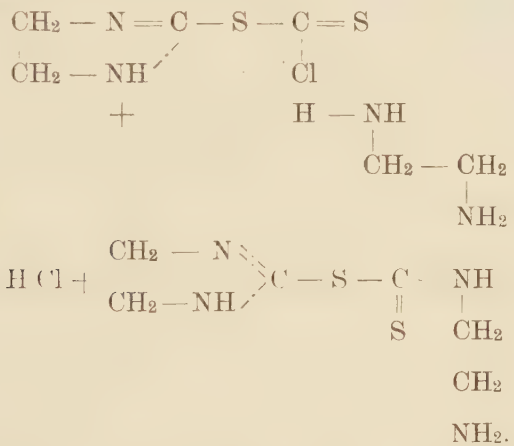
$+ 2\,HCl$, welcher nun weiter in seiner tautomeren Form:



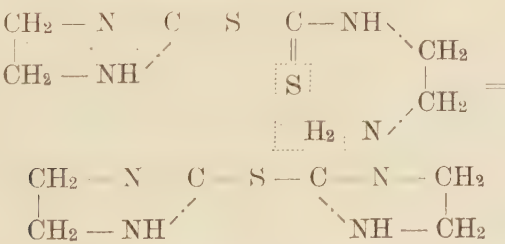
nach folgender Gleichung auf Thiophosgen reagirt:



Die hierbei entstehende Verbindung enthält den Thiophosgenrest — C S Cl, muss also nach Art der Thiocarbaminsäurechloride auf noch unzersetztes Aethylendiamin in folgendem Sinne einwirken:



Dieser Körper muss nun in Folge der ganz allgemeinen Tendenz zur Bildung fünfgliedriger Ringe mit sehr grosser Leichtigkeit Schwefelwasserstoff abspalten: unter Bildung eines neuen 5gliedrigen Ringes im Sinne von:



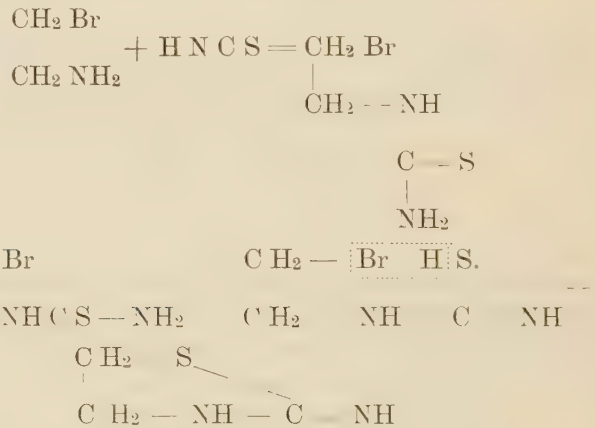
So würde sich die Bildung eines Dihydroglyoxalinsulfids — Formel I — ungezwungen erklären.

Dieselbe Verbindung könnte allerdings noch auf folgende, scheinbar einfachere Weise entstanden sein: Zwei Moleküle des Aethylenthioharnstoffs reagiren miteinander in ihrer tautomeren Form unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff:

Jedoch finden sich in der Literatur der letzteren analoge Reactionen nicht verzeichnet.

Dagegen existiren Beobachtungen, welche die erst gegebene Erklärung stützen.

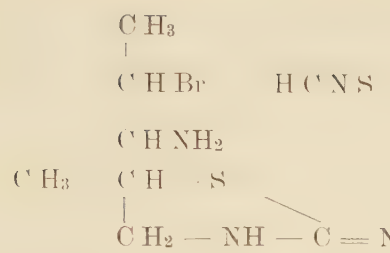
So hat S. Gabriel[1]) bei der Einwirkung von salzsaurem Bromäthylamin auf Rhodankalium einen fünfgliedrigen Ring erhalten, den sogenannten Aethylenpseudothioharnstoff, ein Derivat des Thiazolins, nach der Gleichung:



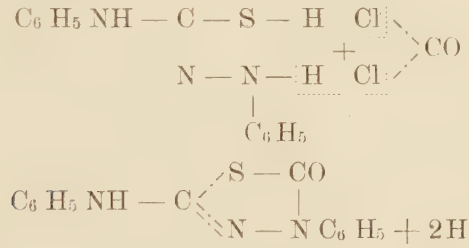
Auch hier hat sich, wie im vorliegenden Falle Halogenwasserstoff abgespalten aus einer Sulfhydrylgruppe der tautomeren Form des Harnstoffs mit einem leicht beweglichen Halogenatom.

Mit α Brompropylamin erhielt Gabriel die homologe Verbindung:

[1]) Gabriel, Berichte Bd. 22 S. 1141.
„ „ Bd. 23 S. 964.

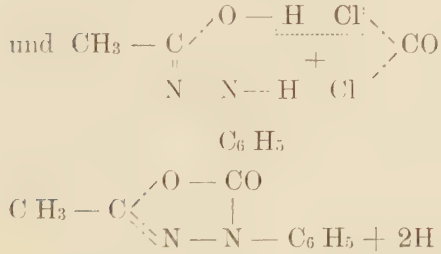


Auch die Bildung des von Martin Freund[1]) entdeckten Biazolonrings, der bei der Einwirkung von Phosgen auf die tautomeren Formen der Semicarbazide und Säurehydrazide entsteht, zeigt viel Aehnlichkeit mit der angenommenen Entstehung des in Rede stehenden Sulfids.



Phenylanilidothiobiazolon

und

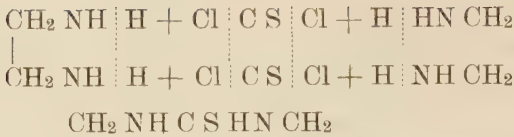


Methylyphenylbiazolon.

Was ferner die zweite der oben angegebenen möglichen Constitutionsformeln betrifft, so kann zu ihrer Ableitung zunächst nach der Gleichung:

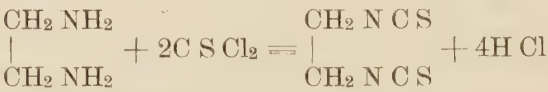
---

[1]) Freund, Berichte Bd. 21, S. 2456.
„ „ Bd. 23, S. 2821.
„ „ Bd. 24, S. 4178.

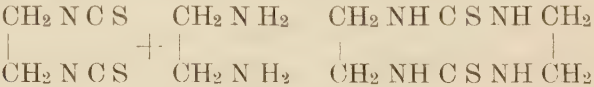


die Bildung von Diäthylendithioharnstoff angenommen werden.

Ein derartiger Harnstoff könnte sich auch aus einem primär entstandenen Aethylensenföl:

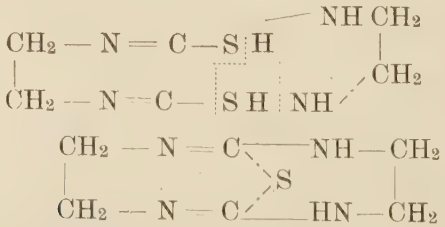


durch weitere Einwirkung desselben auf Aethylendiamin nach folgender Gleichung gebildet haben:



Sein Molecül stellt, wie aus der Formel ersichtlich, einen zehngliedrigen Ring vor, dessen Stabilität nach den heute herrschenden stereochemischen Anschauungen nicht gross sein kann. Bedeutend erhöht würde dieselbe durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff.

Man kann sich diesen Vorgang an der tautomeren Formel des Diäthylendithioharnstoffs abgespielt denken, im Sinne von:

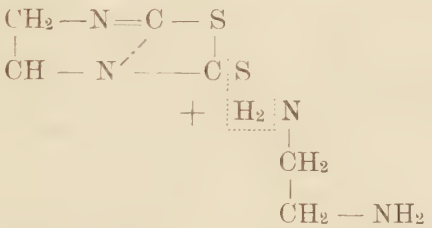


Der zehngliedrigre Ring würde dabei in der Mitte durch ein Schwefelatom so zu sagen halbirt werden und dadurch dauerhafter.

Indessen ist diese Formel deswegen nicht wahrscheinlich weil zu ihrer Ableitung zunächst die Bildung eines zehngliedrigen Ringes vorausgesetzt werden muss.

Was die dritte der möglichen Constitutionsformeln anbetrifft, so wäre es auch denkbar, dass ein Molecül Aethylensulfoharnstoff in dessen tautomerer Form unter Abspaltung beider Chloratome reagirt habe, nach der Gleichung:

Nimmt man ferner an, dass der so entstandene Körper in einer zweiten Phase der Reaktion auf ein Molekül Aethylendiamin eingewirkt habe, nach der Gleichung:



so resultirt die Formel der unter No. III angeführten Combination. Eine solche Formel würde mit der Einsäurigkeit der Base in Einklang stehen: ist jedoch ausgeschlossen weil eine freie Amidogruppe im Körper $C_6H_{10}N_4S$ nicht nachweisbar ist.

Erhitzt man nämlich die Base mit Chloroform und alkoholischem Kali, so entsteht keine Spur eines Isonitrilgeruchs. Man nimmt nur einen specifisch basischen Geruch wahr.

Somit erscheint Formel No. I als die wahrscheinlichste.

Diese Formel ist die eines Sulfids. Da die Sulfide organischer Radikale bei der Oxydation mit Salpetersäure in Sulfoxyde und Sulfone übergehen, so wurde der Körper zunächst der Einwirkung oxydirender Agentien ausgesetzt.

0,25 gr des Körpers wurden in 10 ccm Wasser suspendirt mit 15 Tropfen Salpetersäure (specif. Gewicht 1,4) versetzt, und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt.

Es trat Lösung ein unter Entwicklung rother Dämpfe und beim Verdunsten hinterblieb ein hellgelber Syrup, welcher im Exsiccator auch bei längerem Stehen nicht erstarrte. Derselbe löste sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol. Nimmt man ihn mit wenig absolutem Alkohol auf und versetzt mit der 20fachen Menge wasserfreien Aethers, so fällt ein Öl aus, welches allmählig erstarrt, ohne jedoch in einen analysenfähigen Zustand gebracht werden zu können.

Der Körper erwies sich auffallenderweise nach dem Waschen mit Alkohol und Aether als schwefelfrei. Durch die Wirkung der Salpetersäure war demnach der Schwefel abgespalten worden.

Dass dies in Form von Schwefelsäure geschehen war, ergab sich folgendermassen: Ich verdampfte den Aetheralkohol der Mutterlauge und versetzte nach dem Zufügen von etwas Wasser und Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum, wobei ein beträchtlicher Niederschlag von Baryumsulfat erhalten wurde.

Wegen dieser labilen Lagerung des Schwefels wurden nunmehr gelindere Oxydationsmittel angewandt, zunächst Bromwasser.

0,25 gr des Körpers wurden in 10 Tropfen gewöhnlicher Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von 50 ccm Wasser gelöst und darauf mit gesättigtem Bromwasser tropfenweise versetzt. Beim Zugeben des Broms entfärbte sich dieses momentan. Es wurde bis zum Stehenbleiben der Färbung mit Brom versetzt und dann eingedampft.

Der hinterbliebene dicke Syrup wurde in 3 ccm absoluten Alkohols gelöst und mit 50 ccm wasserfreien Aethers versetzt. Es schied sich dabei ein Körper in feinen Nädelchen aus, welcher bromhaltig war, aber keinen Schwefel enthielt. Der Körper konnte aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Eine Brombestimmung ergab:

0,1728 gr angew. Substanz ergaben 0,1478 gr Ag Br.

Gefunden:

Br 36,39 %

Der gefundene Werth stimmt auf eine Verbindung

$C_6 H_{10} N_4 H Br$

welche 36,5% Brom enthält, d. h. auf das bromwasserstoffsaure Salz einer Verbindung, welche sich von der ursprünglichen nur durch den Mangel eines Atoms Schwefels unterscheidet.

Dass der Körper ein Salz war, ging daraus hervor, dass er im Wasser ungemein löslich war, sowie aus dem Auftreten eines intensiv stechenden basischen Geruchs auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge. Die freie Base konnte weder durch Extrahieren mit Aether, noch durch Uebertreiben mit Wasserdampf isolirt werden.

Bei öfterer Wiederholung der Bromirung gelang es mir merkwürdigerweise nicht mehr, wie im ersten Versuch, zu einer krystallinischen Bromwasserstoff-Verbindung zu gelangen. Beim Fällen mit Aether bekam ich stets Oele, die nicht erstarren wollten.

Auch bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd ergab sich die leichte Abspaltbarkeit des Schwefelatoms.

0,25 gr wurden mit 15 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung auf dem Wasserbade erwärmt; unter deutlicher Reaction löste sich der Körper auf. Es hinterblieb beim Abdampfen ein dickes Oel, in welchem freie Schwefelsäure nachweisbar war. Da das Oel mit Aetheralkohol nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, so wurde zunächst in wenig Wasser aufgenommen und mit Barytlösung im Ueberschuss auf dem Wasserbade erwärmt.

Von dem entstandenen Niederschlage von Baryumsulfat wurde abfiltrirt und Kohlensäure eingeleitet, wobei das überschüssige Baryumhydroxyd als Baryumcarbonat ausgeschieden wurde, wiederum abfiltrirt und eingeengt. Es fiel hierbei noch etwas Baryumcarbonat aus, welches durch Filtriren entfernt wurde.

Von dem beim Verdunsten hinterbliebenen, nunmehr schwefel- und schwefelsäurefreien Oel wurden mehrere Stickstoff-Analysen ausgeführt, dieselben zeigten aber

von einander zu abweichende Werthe, um irgend welche Schlüsse daraus zu ziehen. Ich führe deshalb die Analysen nicht an.

Auch gelang es nicht, irgend welche krystallisirbare Derivate des Oeles zu fassen, so dass ich von weiteren Versuchen Abstand nahm.

Die leichte Abspaltbarkeit des Schwefels aus der Base:

$$C_8 H_{11} N_4 S$$

lässt sich insofern mit der Formel eines Sulfids nicht gut in Einklang bringen, als die Sulfide den Schwefel in der Regel sehr fest halten und nur die Werthigkeit desselben im Sauerstoffaufnahme sich ändert, unter Bildung von Sulfoxyden und Sulfonen. Ebenso wird Halogen leicht addirt.

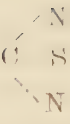
Anderseits sprechen manche Thatsachen für die sulfidartige Natur des Molecüls.

Hierbei lasse ich ausser Acht, dass der Körper mit Sublimat Doppelverbindungen eingeht, da dies nicht nur Sulfide sondern auch viele andere Körperklassen thun.

Entscheidender ist der Umstand, dass das Verhalten des Körpers eine Sulfhydryl- sowie eine Thiocarbonyl-Gruppe auszuschliessen scheint.

Behandelt man nämlich den Körper mit überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge, so tritt sofort Lösung ein und beim Abdampfen des überschüssigen Jodmethyls und Alkohols hinterbleibt eine syrupartige Masse. Dieselbe giebt beim Kochen mit alkoholischem Kali keine Spur eines Mercaptangeruchs. Dieses Verhalten schliesst das Vorhandensein einer SH-Gruppe aus.

Wäre der Schwefel endlich als C = S-Gruppe vorhanden, so würde nothwendigerweise im vorliegenden Körper dieselbe mit zwei Stickstoffatomen verknüpft sein, von denen wenigstens eins mit einem Wasserstoffatom gebunden sein müsste. Es würde so ein harnstoffartiger Körper mit der Gruppe



resultiren, welche mit Jodmethyl leicht in der tautomeren Form reagiren und daher beim Erhitzen mit Kali ebenfalls Mercaptangeruch entwickeln müsste.

Aus diesen Gründen halte ich die Sulfidformel doch für die wahrscheinlichste. Vielleicht beruht die leichte Abspaltbarkeit des Schwefels auf der eigenthümlichen Natur der mit ihm verbundenen Reste, die ja fünfgliedrige stickstoffbeladene Ringe darstellen.

Der Versuch, die Base nach der Schotten-Baumannschen Methode zu benzoyliren, fiel negativ aus; es schied sich allerdings in sehr geringer Menge eine gelbliche, feste Substanz aus, die jedoch nicht das gewünschte Benzoylderivat der Base darstellte[1]).

Anschliessend hieran erwähne ich noch einige Reactionen, welche mit der vorhergehender Arbeit nicht im ursächlichem Zusammenhange stehen.

[1]) Anmerkungsweise sei erwähnt, dass von Basen mit 6 C-Atomen und 4 N-Atomen sich in der Literatur nur eine angeführt findet, nämlich das Hexamethylenamin $C_6H_{12}N_4$, eine Verbindung von unbekannter Constitution.

Versuche zur Ringschliessung aus Derivaten des o-Brom-Phenylsenföls. Darstellung von p-Chlor, o-Bromanilin und einige Derivate des p-Brom o-Chlor-Phenylsenföls:

Die Versuche, ringartige Verbindungen vom Orthobromanilin abzuleiten sind zwar misslungen. Ich beschreibe sie aber, da sie viel Zeit gekostet und einige neue Beobachtungen zur Folge gehabt haben.

Um das Orthobromanilin zu erhalten, wurden 50 gr Orthobromnitrobenzol, 45 gr Zinn und 220 gr roher Salzsäure auf dem Wasserbade zusammen erhitzt, bis alles klar gelöst war. Dann wurde mit Natronlauge übersättigt und im Wasserdampfstrom übergetrieben. Es ging zuerst ein nicht erstarrendes Oel über, das später übergehende erstarrte schon im Kühler. Ich wechselte desshalb die Vorlage und krystallisirte den im Kühler erstarrten Bestandtheil aus Ligroin. Die so erhaltenen Krystalle waren lange, glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 65°—66°.

Dieser Körper konnte nicht das gewöhnliche Orthobromanilin sein, da letzteres bei 31,5° schmilzt und im Kühlrohr nicht erstarrt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1403 gr Substanz ergaben 8,1 ccm N. Bar. 764 mm. Temp. = 10°.

Gefunden:

N = 6,96%.

Der gefundene Stickstoffgehalt weicht bedeutend von dem des Orthobromanilins ab; stimmt aber auf ein monochlorirtes Bromanilin.

Offenbar ist das zuerst entstandene Bromanilin durch die gleichzeitige Einwirkung von Chlorzinn chlorirt worden.

Ein analoger Vorgang ist oft beobachtet worden, u. a. von Fittig und Büchner[1]) bei der Darstellung von Parabromanilin; sowie von E. Rock[2]) bei der Reduction nitrirter Kohlenwasserstoffe und Phenole mittelst Zinnchlorür und Salzsäure.

Die Halogenbestimmung ergab stimmende Zahlen für ein Chlorbromanilin.

Halogenbestimmung:

0,1985 gr Substanz ergaben 0,3175 gr Ag Cl + Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für:
Ag Cl + Ag Br = 0,3175 gr.	$C_6H_3(NH_2)ClBr$
	Ag Cl + Ag Br = 0,3194 gr.

Zur weiteren Characterisirung wurde die Base acetylirt; das durch Behandlung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Eingiessen in kaltes Wasser erhaltene Product wurde aus Alkohol mehrere Mal umkrystallisirt. Die Verbindung bildet schöne, dicke Prismen vom Schmelzpunkt 134—135°.

Halogenbestimmung:

0,3140 gr Substanz ergaben 0,388 gr Ag Cl + Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für:
Ag Cl + Ag Br = 0,388 gr.	$C_6H_3(NHC_2H_3O)ClBr$
	Ag Cl + Ag Br = 0,387 gr.

N-Bestimmung:

0,1698 gr Substanz ergaben 7,7 ccm N. Bar. = 771 mm. Temp. = 11°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,5%	N = 5,6%

Das o-Brom-Chloranilin liefert auch ein Platinsalz, wenn man zu seiner alkoholischen salzsauren Lösung Platin-

[1]) Fittig und Büchner, Annalen Bd. 188 S. 14.

[2]) E. Rock, Berichte Bd. 20 S. 1567.

chlorid in wässeriger Lösung hinzugiebt. Die Krystalle machen indess keinen homogenen Eindruck. Ein Umkrystallisiren war nicht ausführbar, da Zersetzung unter Ausscheidung von Platin eintrat. 0,1385 gr der nicht umkrystallisirten Substanz ergaben 0,026 gr Pt.

Gefunden: Pt = 18,9%.

Berechnet für: $\left(C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\Cl\\Br\end{matrix}\right)_2 PtCl_4$

Pt = 23,8%.

Versuch zur Ringschliessung.

Das bei der Destillation zuerst (s. S. 52) übergegangene ölige o-Bromanilin wurde zunächst auf folgende Weise in das o-Bromphenylsenföl verwandelt.

5 gr o-Bromanilin in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst, wurden mit ca. 20 gr einer 30% Kali-Lösung überschichtet und dann 4 gr Thiophosgen in 40 gr Chloroform gelöst unter stetigem Schütteln des Kolbens allmälig hinzugegeben. Das Kali hat den Zweck, die bei der Reaction entstehende salzsaure Base wieder zu zersetzen.

Die röthliche Chloroformlösung wurde von einer geringen Menge fester gelblicher Substanz abfiltrirt und das beim Verdunsten des Chloroforms hinterbliebene, braune Oel mit einer alkoholischen Anilinlösung einige Zeit erwärmt.

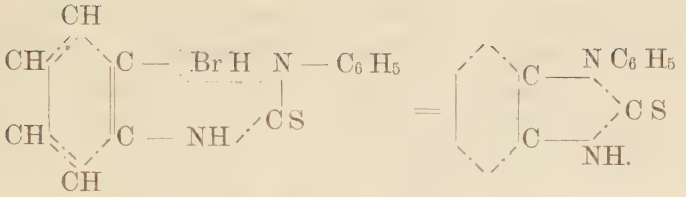
Beim Erkalten fielen schöne weisse Nadeln aus, welche den gewünschten o-Bromdiphenylsulfoharnstoff darstellten.

N-Bestimmung:

0,1332 gr Substanz ergaben 8,2 ccm N. Bar. = 769 mm. Temp. = 16°.

Gefunden: N = 7,26%. Berechnet: N = 7,2%.

Ich versuchte nun aus diesem Körper durch Erwärmen mit Kalilauge Bromwasserstoff abzuspalten und so unter Ringschliessung zu einem Indazolderivat zu gelangen im Sinne von:



Aber alle angestellten Versuche führten zu keinem Ziel. Ich erhielt entweder den Ausgangskörper zurück oder verharzte Massen. Ebensowenig gelang es mir, das vom gechlorten o-Bromanilin sich ableitende Senföl in eine ringartige Verbindung überzuführen.

Immerhin schien es interessant, das Verhalten eines derartigen halogenbeladenen Senföls weiter zu untersuchen.

Da aber das gechlorte Ortho-Bromanilin nur in sehr geringer Ausbeute erhalten wurde, so ging ich von dem entsprechenden gechlorten Derivat des Parabromanilins aus. Behufs Darstellung grösserer Mengen des Parabromorthochloranilins benutzte ich die von Fittig und Büchner in der bereits citirten Abhandlung gegebenen Vorschriften, wobei allerdings die für eine gute Ausbeute günstigsten Mengenverhältnisse durch die Erfahrung festgestellt werden mussten.

Zu 45 gr Zinn und 220 gr roher Salzsäure wurden auf dem Wasserbade 50 gr Parabromnitrobenzol hinzugefügt; und zwar in kleinen Portionen. Die Wasserstoffentwicklung wurde durch einige Tropfen Platinchlorid möglichst lebhaft gemacht. Nachdem nach Verlauf einiger Stunden klare Lösung eingetreten war, wurde mit Natronlauge übersättigt und im Dampfstrom abdestillirt. Zuerst geht in der Regel ein Oel über, das erst in der Vorlage erstarrt, später ein fester Körper. Das gesammte Destillationsproduct wurde in wenig (40 gr) starker Salzsäure gelöst und in schnellem Wasserdampfstrom übergetrieben. Es geht hierbei nur das Chlorbromanilin über, dessen salzsaures Salz im Gegensatz zu demjenigen des Bromanilins bereits durch Wasser zersetzt wird.

Das so gewonnene o-Chlor-p-Bromanilin schmilzt, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 72°. Fittig und Büchner geben 69—69,5° an.

Zur näheren Identificirung wurde auch hier das Acetylderivat dargestellt, welches bei 150° schmilzt.

N-Bestimmung des Acetylderivates:

0,2015 gr Substanz ergaben 9,7 ccm N. Temp. = 13,5°. Bar. 752,5 mm.

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,64 %	N = 5,63 %

Einwirkung von Thiophosgen auf Parabromorthochloranilin.

10 gr der Base wurden in 100 gr Chloroform gelöst und die berechnete Menge Thiophosgen, durch die fünffache Quantität Chloroform verdünnt, allmälig hinzugegeben. Zur Zersetzung des entstehenden salzsauren Salzes genügt hier bereits Wasser[1]). Man erhält so nach dem Verdunsten des Chloroforms eine weisse strahlig krystallinische Masse von characteristischem Senfölgeruch. Dieselbe löste sich leicht in Aether, Ligroin, Alkohol. Das aus Ligroin umkrystallisirte Senföl fiel in feinen Nädelchen aus, vom Schmelzpunkt 48°.

N-Bestimmung:

0,1575 gr Substanz ergaben 7,95 ccm N. Bar. = 746 mm. Temp. = 15°.

Gefunden:	Berechnet für:
N = 5,82 %	Cl $C_6 H_3$ Br N C S N = 5,63 %

Als bei anderen Darstellungen auch aus Alkohol umkrystallisirt wurde, schieden sich bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung compacte Krystallmassen am Boden aus, welche auffallenderweise nicht mehr bei 48° schmolzen, wie das Senföl, sondern bei 90°.

[1]) Vergl. Seite 55.

Ich vermuthete zunächst, dass bei der Darstellung des Senföls sich Harnstoff mitgebildet habe. In der That blieb bei Behandlung mit Aether in geringen Mengen ein bei 180° schmelzender, aus Alkohol umkrystallisirbarer Körper zurück, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

N-Bestimmung:

0,1203 gr Substanz ergaben 6,8 ccm N. Bar. 736 mm. Temp. = 23°.

Gefunden:	Berechnet für:
N = 6,2 %	C_6H_3Br
	$NH\,C\,S\,NH\,C_6H_3\begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix}$
	N = 6 %

Aber auch nach Abscheidung des mitgebildeten Harnstoffes mittelst Aether zeigte das in Aether lösliche Product den Schmelzpunkt von 89—90°. Auch reagirte dasselbe nicht mehr nach Art eines Senföls. Eine Reihe von Analysen ergab, dass das entsprechende Sulfurethan (Xanthogenamid) vorlag.

Dasselbe hatte sich in alkoholischer Lösung des Senföls durch Einwirkung von Alkohol nach folgender Gleichung gebildet:

$$\begin{matrix}Cl\\C_6H_3Br\\NCS\end{matrix} + C_2H_5.OH = \begin{matrix}Cl\\C_6H_3Br\\NH-CS-OC_2H_5.\end{matrix}$$

Es konnte weiter festgestellt werden, dass das Urethan sich beim Stehen mit Aethylalkohol bereits in der Kälte bildet. Es ist dasselbe ein eminent krystallisationsfähiger Körper, der in harten, wasserhellen rhomboedrischen Krystallaggregaten oder Nadeln krystallisirt. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol leicht löslich. Schmelzpunkt 89—91°.

N-Bestimmung des Aethylsulfurethans:

0,2236 gr Substanz ergaben 10,2 ccm N. Bar. 741,5 mm. Temp. = 21°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 4,79 %	N = 4,76 %

C- und H-Bestimmung:

0,2639 gr Substanz ergaben 0,3542 gr CO_2 und 0,0789 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 36,5 %	C = 36,4 %
H = 3,37 %	H = 3,06 %

S-Bestimmung:

0,2712 gr Substanz ergaben 0,1965 gr $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 10 %	S = 10,8 %

Zur näheren Characterisirung wurde nach den Angaben von Liebermann[1]) die Silberverbindung des Sulfurethans dargestellt.

Ag-Bestimmung:

0,5673 gr Substanz ergaben 0,159 gr Ag Cl.

Gefunden:	Theorie für:
Ag = 28 %	Cl
	C_6H_3Br
	N Ag C SO C_2H_5
	Ag = 27 %

Die Silberverbindung wurde in Form eines weisslichen Pulvers erhalten.

p-Brom o-Chlorphenylsulfamylurethan.

Cl

C_6H_3Br

NH C S O (C_5H_{11})

Beim Erwärmen des Senföls mit Amylalkohol auf dem Wasserbade entsteht obiges Amylurethan mit Leichtigkeit. Es ist ein gelbes schweres Oel. In der Kälte erstarrt die Verbindung, wird aber leicht wieder flüssig. Siedepunkt ca. 235°[2]).

---

[1]) Liebermann, Berichte Bd. 15 S. 307
„ Berichte Bd. 14 S. 1663.

[2]) Derselbe wurde nach Berichte Bd. 19 S. 795 bestimmt.

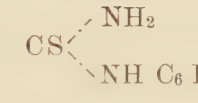
S-Bestimmung:

0,1769 gr Substanz ergaben 0,1262 gr $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 9,69%	S = 9,53%

Die grosse Leichtigkeit, mit welcher sich die Sulfurethane bilden, ist bemerkenswerth.

o-Chlor p-Bromphenylthioharnstoff.



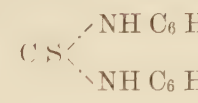
Das Chlorbromsenföl wurde in Benzol gelöst und Ammoniak eingeleitet. Der Harnstoff fiel sofort aus. Es wurde aus Benzol umkrystallisirt, worin der Körper sehr schwer löslich ist. Er scheidet sich daraus in der Kälte in glasglänzenden Nadeln aus, vom Schmelzpunkt 164°—166°. Die Krystalle werden an der Luft matt. Aus Alkohol kann der Körper nicht gut umkrystallisirt werden, da er darin auch in der Kälte leicht löslich ist.

N-Bestimmung:

0,1544 gr Substanz ergaben 14,6 ccm N. Bar. = 745,5 mm. Temp. = 21°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 10,5%	N = 10,5%

o-Chlor p-Bromdiphenyldithioharnstoff.



Das Senföl wurde mit Anilin in der zehnfachen Menge Alkohol auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Beim Erkalten schieden sich feine Nädelchen aus, welche sich aus Alkohol gut umkrystallisiren liessen. Schmelzpunkt: 171°.

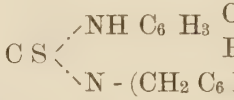
S-Bestimmung:

0,2260 gr Substanz ergaben 0,1487 gr $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 9 %	S = 9,39 %

o-Chlor p-Bromphenyldibenzylthioharnstoff.

Dibenzylamin (1 gr) wurde mit der gleichen Gewichtsmenge (1 gr) Senföl in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Schon in der Kälte entsteht der Harnstoff



$$CS\begin{cases} NH\,C_6H_3\begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix} \\ N-(CH_2C_6H_5)_2 \end{cases}$$

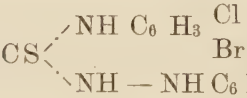
Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 172°.

N-Bestimmung:

0,1222 gr Substanz ergaben 6,5 ccm Stickstoff. Bar. = 741,5 mm. Temp. = 20°.

Gefunden:	Berechnet
N = 6° %	N = 6,2° %

o-Chlor p-Bromphenylthiosemicarbazid.



$$CS\begin{cases} NH\,C_6H_3\begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix} \\ NH-NH\,C_6H_5 \end{cases}$$

2 gr Senföl wurden mit 1 gr Phenylhydrazin in ätherischer Lösung versetzt und der sofort ausgefallene Körper aus Benzol umkrystallisirt. Er ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 186°.

N-Bestimmung:

0,1242 gr Substanz ergaben 13,5 ccm N. Bar. 738 mm Temp. = 21°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 12 %	N = 11,8 %

o - Chlor p - Bromphenylthiouramidobenzoesäureäthylester.

$$CS\begin{cases} NH\ C_6\ H_3 \begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix} \\ NH\ C_6\ H_4\ COO\ C_2\ H_5. \end{cases}$$

1. 3.

Zu 1 gr Senföl wurde die moleculare Menge (0,66 gr) m - Amidobenzoesäureäthylester in alkoholischer Lösung gefügt. Die Reaction vollendet sich schnell bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade. In der Kälte scheiden sich verfilzte Nädelchen aus vom Schmelzpunkt 146°—147°. Der Körper ist auch in Benzol löslich.

N - Bestimmung:

0,1418 gr Substanz ergaben 8,4 ccm Stickstoff. Bar. = 745,6 mm. Temp. = 20°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 6,6 %	N = 6,77 %

Rückblick.

Als die wesentlichsten Punkte lassen sich aus vorstehender Arbeit wohl die folgenden herausgreifen:

Das Benzidinsenföl entsteht leicht und giebt mit Aminen der Fettreihe und aromatischen Aminen Gemenge, deren Hauptbestandtheil vom doppelten Additionsproduct gebildet ist (Ausnahme: Phenylhydrazin). Die mit primären Aminen gebildeten Producte sind schlecht krystallisirbar und der Polymerisation unterworfen. Secundäre Amine geben gut krystallisirbare Körper, welche ebenfalls physikalische Modificationen aufweisen (Diamylamin). Derivate der Imidocarbaminthiosäure konnten aus den Benzidinthioharnstoffen nicht erhalten werden.

Die aus Benzidinsenföl und den Amidobenzoesäuren entstehenden Producte sind nicht trennbare Gemenge.

Ein Benzidinsulfurethan sowie ein entschwefeltes Benzidinsenföl konnten nicht isolirt werden.

Das Aethylendiamin giebt bei Einwirkung von Thiophosgen als wesentliches Product eine schwefelhaltige Base, welche eine Reihe schöner Salze und Doppelverbindungen mit Sublimat liefert. — Diese Base ist wahrscheinlich ein Dihydroglyoxalinsulfid.

Ein Aethylensenföl konnte nicht erhalten werden.

Trimethylendiamin liefert keine entsprechende Base.

Bei der Reduction von o-Bromnitrobenzol mit Zinn und Salzsäure wurde ein gechlortes o-Bromanilin in geringer Menge erhalten.

Das o-Chlor-p-Bromphenylsenföl liefert das Aethylsulfurethan schon beim Stehen mit Alkohol in der Kälte.

Die vorstehend beschriebene Arbeit ist in der Zeit vom 15. September 1892 bis zum 15. August 1893 im chemischen Laboratorium des Herrn Dr. B. Kühn in Berlin ausgeführt worden.

Für die vielfache Anregung und Förderung, welche mir während derselben von Herrn Dr. Kühn zu Theil wurde, sage ich demselben auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank.